

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-156385  
(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl. C02F 3/28  
C02F 11/04

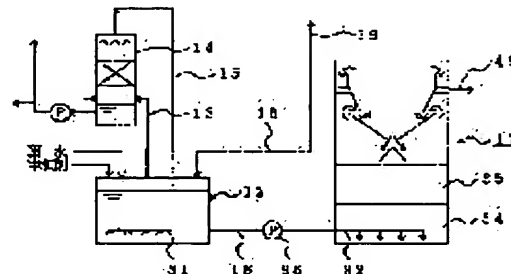
(21)Application number : 08-321856 (71)Applicant : SUMITOMO HEAVY IND LTD  
(22)Date of filing : 02.12.1996 (72)Inventor : TAKAHASHI KAZUYOSHI  
KATO AKINORI  
INABA HIDEKI

## (54) TREATMENT OF ORGANIC WASTE WATER CONTAINING SULFURIC ACID RADICAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To protect activity of a methane bacteria from being inhibited with hydrogen sulfide in when org. waste water containing sulfuric acid radical is treated.

**SOLUTION:** Org. waste water containing sulfuric acid radical is supplied to an acid forming tank 12 to form hydrogen sulfide, and the hydrogen sulfide is removed to convert the org. waste water sulfuric acid containing radical to org. waster water, and the org. waste water is supplied to a reactor 17, and an org. matter in the org. waste water is subjected to a methane fermentation in the reactor 17. In this case, the performance of the methane bacteria is hardly prevented with the hydrogen sulfide since the hydrogen sulfide is formed at the acid forming tank 12 and the org. waste water after being removed the hydrogen sulfide is subjected to the methane fermentation. Therefore, highly loaded sulfuric acid radical-containing org. waste water is treated at high speed. And a sulfuric acid radical containing org. waste water treating device is miniaturized and the cost is reduced since an arrangement of a large size settler is not required as compared to the case when the hydrogen sulfide is removed in the reactor 17.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1998  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3234786  
[Date of registration] 21.09.2001  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-156385

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>C 0 2 F 3/28  
11/04

識別記号

Z A B  
Z A B

F I

C 0 2 F 3/28  
11/04Z A B Z  
Z A B A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-321856

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12 月 2 日

(71) 出願人 000002107

住友重機械工業株式会社  
東京都品川区北品川五丁目 9 番11号

(72) 発明者 高橋 和義

神奈川県平塚市久領堤 1 番15号 住友重機械工業株式会社環境技術研究所内

(72) 発明者 加藤 明徳

神奈川県平塚市久領堤 1 番15号 住友重機械工業株式会社環境技術研究所内

(72) 発明者 稲葉 英樹

神奈川県平塚市久領堤 1 番15号 住友重機械工業株式会社環境技術研究所内

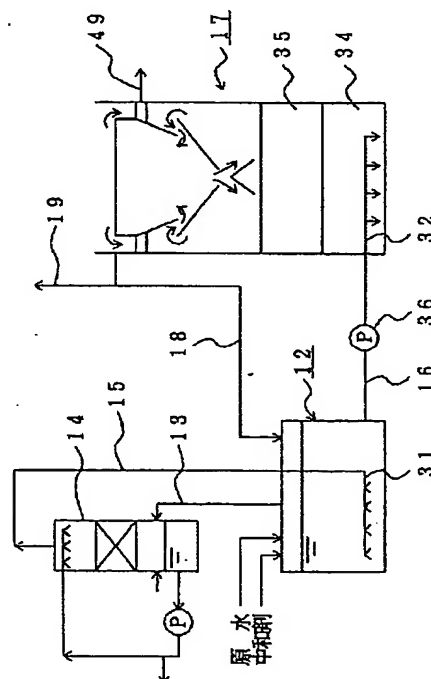
(74) 代理人 弁理士 川合 誠 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 硫酸根含有有機性廃水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】硫酸根含有有機性廃水进行处理する場合、硫化水素によってメタン菌の動作が阻害されることがないようにする。

【解決手段】酸生成槽 12 に硫酸根含有有機性廃水を供給して硫化水素を生成し、該硫化水素を除去して、硫酸根含有有機性廃水を有機性廃水とし、該有機性廃水を反応槽 17 に供給し、該反応槽 17 内において有機性廃水中の有機物をメタン発酵させる。この場合、酸生成槽 12 において硫化水素が生成され、該硫化水素が除去された後の有機性廃水がメタン発酵されるので、硫化水素によってメタン菌の動作が阻害されることがなくなる。したがって、高負荷の硫酸根含有有機性廃水を高速で処理することができる。また、反応槽 17 内で硫化水素を除去する場合のような大型のセトラーを配設する必要がないので、硫酸根含有有機性廃水処理装置を小型化することができ、コストを低くすることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 酸生成槽に硫酸根含有有機性廃水を供給して硫化水素を生成し、(b) 該硫化水素を除去して、硫酸根含有有機性廃水を有機性廃水とし、(c) 該有機性廃水を反応槽に供給し、該反応槽内において有機性廃水中の有機物をメタン発酵させることを特徴とする硫酸根含有有機性廃水の処理方法。

【請求項 2】 酸生成槽にガスを供給することによって、前記硫酸根含有有機性廃水中に含有される硫化水素をパージする請求項 1 に記載の硫酸根含有有機性廃水の処理方法。

【請求項 3】 酸生成槽の硫酸根含有有機性廃水を放散塔に供給し、該放散塔にガスを供給することによって、前記硫酸根含有有機性廃水中に含有される硫化水素をパージする請求項 1 に記載の硫酸根含有有機性廃水の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硫酸根含有有機性廃水の処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、食品、飲料、医薬品、パルプ等の製造装置においては、有機物を含有する廃水が排出されるが、該廃水を処理するために、通常、活性汚泥法が用いられる。ところが、該活性汚泥法は、有機物の濃度が高い廃水には適さず、ランニングコストが高いだけでなく、バルキングが生じると活性汚泥を十分に機能させることができなくなってしまう。

【0003】 そこで、メタン菌を使用して廃水をメタン発酵させ、有機物をメタンガス ( $\text{CH}_4$ ) に変換するようにしたメタン発酵法が提供されている。この場合、活性汚泥を使用する必要がないので、有機物の濃度が高い廃水にも適し、ランニングコストが低いだけでなく、バルキングが生じることもない。ところが、メタン菌を浮遊させた状態で処理が行われるので、処理水と共にメタン菌が流出しやすい。したがって、高負荷の廃水を高速で処理することができないだけでなく、メタン菌を常に補充する必要があるので、保守・管理が煩わしくなってしまう。

【0004】 そこで、メタン菌を自己固定化して形成された固定化菌体、すなわち、グラニュールメタン菌を使用する UASB (上向流式嫌気性汚泥床) 法が提供されている。この場合、グラニュールメタン菌は、反応槽 (メタン発酵槽) 内でスラッジベッド層を形成するので、浮遊せず、処理水と共に流出することがない。したがって、高負荷の廃水を高速で処理することができるだけでなく、保守・管理が容易になる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記従来の UASB 法においては、含有される硫酸根の濃度が

高い (硫黄換算で、硫酸イオン濃度が廃水中の COD の約 3 [%] 以上である) 廃水、すなわち、硫酸根含有有機性廃水を処理する場合、硫酸還元菌による硫酸還元に伴って硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) が生成され、該硫化水素がグラニュールメタン菌の動作を阻害してしまう。

【0006】 そこで、前記硫化水素がグラニュールメタン菌の動作を阻害するのを防止するために、反応槽内にメタン発酵に伴って発生したガスを吹き込んで硫化水素を分離させることが考えられるが、ガス量が増大するので大型のセトラーが必要になり、硫酸根含有有機性廃水処理装置が大型化し、コストが高くなってしまふ。本発明は、前記従来の硫酸根含有有機性廃水の処理方法の問題点を解決して、硫酸根含有有機性廃水を処理する場合、硫化水素によってメタン菌の動作が阻害されることがなく、硫酸根含有有機性廃水処理装置を小型化することができ、コストを低くすることができる硫酸根含有有機性廃水の処理方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 そのために、本発明の硫酸根含有有機性廃水の処理方法においては、酸生成槽に硫酸根含有有機性廃水を供給して硫化水素を生成し、該硫化水素を除去して、硫酸根含有有機性廃水を有機性廃水とし、該有機性廃水を反応槽に供給し、該反応槽内において有機性廃水中の有機物をメタン発酵させる。

【0008】 本発明の他の硫酸根含有有機性廃水の処理方法においては、さらに、酸生成槽にガスを供給することによって、前記硫酸根含有有機性廃水中に含有される硫化水素をパージする。本発明の更に他の硫酸根含有有機性廃水の処理方法においては、さらに、酸生成槽の硫酸根含有有機性廃水を放散塔に供給し、該放散塔にガスを供給することによって、前記硫酸根含有有機性廃水中に含有される硫化水素をパージする。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。図 1 は本発明の第 1 の実施の形態における硫酸根含有有機性廃水処理装置の概念図である。図において、12 は酸生成槽であり、該酸生成槽 12 内の下部に散気用ノズル 31 が配設される。前記酸生成槽 12 には、硫酸根含有有機性廃水 (原水) が供給され、該硫酸根含有有機性廃水に必要な応じて中和剤が添加される。また、17 は、ライン 16、18 を介して酸生成槽 12 と接続された反応槽 (メタン発酵槽) であり、該反応槽 17 内には、スラッジベッド層 34 及びスラッジブランケット層 35 が下から順に形成されるとともに、スラッジベッド層 34 の下部にノズル 32 が配設される。グラニュールメタン菌が保持された前記反応槽 17 内には、前記酸生成槽 12 からライン 16 を介して有機性廃水が供給され、ノズル 32 から吐出される。

【0010】 前記酸生成槽 12 に供給された硫酸根含有

有機性廃水中の有機物は、酸生成槽 12 内において有機酸、炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ )、メタンガス等に変換される。また、硫酸根含有有機性廃水中の硫酸根は硫酸還元菌によって硫酸還元され、硫化水素に変換される。そして、前記炭酸ガス、メタンガス、硫化水素等のガスは、ライン 13 を介して脱硫塔 14 に供給され、該脱硫塔 14 において硫化水素が除去される。そのために、脱硫塔 14 には、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg) 又はカルシウム (Ca) の、水酸化物、炭酸塩等が水溶液又は懸濁液にされて供給される。また、カリウム、ナトリウム、マグネシウム又はカルシウムに代えて鉄塩 ( $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、鉄キレート化合物) 等を使用することもできる。

【0011】前記硫化水素が除去された後のガスは、ライン 15 を介して酸生成槽 12 に供給され、前記散気用ノズル 31 から硫酸根含有有機性廃水中に噴射される。これにより、酸生成槽 12 内の硫酸根含有有機性廃水が攪拌 (かくはん) されるとともに、硫酸根含有有機性廃水中の硫化水素がパージされる。このようにして、時間の経過と共に硫酸根含有有機性廃水に含有された硫酸根の大部分が硫化水素になり、パージされると、酸生成槽 12 内の硫酸根含有有機性廃水は、硫酸根及び硫化水素の含有量が少ない、又は硫酸根及び硫化水素をほとんど含有しない有機性廃水になる。該有機性廃水は、必要に応じて pH 調整が施され、ライン 16 上に配設されたポンプ (P) 36 によって反応槽 17 の底部に供給され、ノズル 32 から反応槽 17 内に均一に吐出される。そして、前記有機性廃水中の有機物は、前記スラッジベッド層 34 及びスラッジブランケット層 35 においてグラニユールメタン菌の動作によってメタン発酵し、メタンガスに変換される。

【0012】また、前記反応槽 17 内の有機性廃水の一部は、ライン 18 を介して酸生成槽 12 に返送され、残りは処理水としてライン 19 を介して下流側の図示しない処理装置に排出され、該処理装置において、例えば、活性汚泥処理、活性炭処理等が施される。なお、処理水を直接系外に放流したり、再利用したりすることもできる。

【0013】一方、反応槽 17 で発生したメタンガス、炭酸ガス等のガスは、ライン 49 に排出され、脱硫処理が施された後、直接燃料として使用される。なお、硫化水素をパージするために、一部をライン 15 に供給することもできる。このように、酸生成槽 12 において硫酸根含有有機性廃水に含有された硫酸根の大部分が硫化水素に変換され、脱硫塔 14 において前記硫化水素が除去されるので、硫酸根及び硫化水素を、低減した又はほとんど含有しない有機性廃水を反応槽 17 においてメタン発酵させることができる。

【0014】したがって、硫化水素がグラニユールメタン菌の動作を阻害することがなくなるので、高負荷の硫

酸根含有有機性廃水を高速で処理することができるだけでなく、硫酸根含有有機性廃水処理装置の保守・管理が容易になる。また、反応槽 17 内の硫化水素を除去するための通気が不要になり、大型のセトラを配設する必要がないので、硫酸根含有有機性廃水処理装置を小型化することができ、コストを低くすることができる。

【0015】なお、本実施の形態においては、酸生成槽 12 内の硫酸根含有有機性廃水から硫化水素をパージするために、酸生成槽 12 において発生させられ、脱硫塔 14 において硫化水素が除去された後のガスを使用しているが、該ガスに、窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) 等の不活性ガスを補充して使用することもできる。また、酸生成槽 12 内の硫酸根含有有機性廃水から硫化水素をパージするために、酸生成槽 12 において発生させられたガスを使用することなく、PSA (圧力変動吸着法) 等によって製造された窒素ガスだけを使用することもできる。さらに、窒素ガスに代えて、酸素濃度が 5~10 [%] 以下の消化ガス、バイオガス、燃焼排ガス等を使用することもできる。

【0016】また、本実施の形態においては、脱硫塔 14 を使用しているが、脱硫塔 14 に代えて、活性汚泥処理水等を利用した洗浄塔 (湿式法) を使用することもできる。次に、本発明の第 2 の実施の形態について説明する。図 2 は本発明の第 2 の実施の形態における硫酸根含有有機性廃水処理装置の概念図である。なお、第 1 の実施の形態と同じ構造を有するものについては同じ符号を付すことによってその説明を省略する。

【0017】この場合、酸生成槽 12 内において、硫酸根含有有機性廃水中の有機物が有機酸、炭酸ガス、メタンガス等に、硫酸根含有有機性廃水中の硫酸根が硫化水素にそれぞれ変換される。その後、硫酸根及び硫化水素を含有する硫酸根含有有機性廃水は、ライン 20 上に配設されたポンプ (P) 51 によって放散塔 21 に供給され、該放散塔 21 内の上部に配設されたノズル 45 から放散塔 21 内に散水される。また、前記放散塔 21 の下部には、ライン 46 を介して酸素濃度の低い不活性ガス (パージガス) が供給される。したがって、硫酸根含有有機性廃水中の硫化水素は前記不活性ガスによる脱気によって除去される。そして、硫化水素が除去された後の硫酸根含有有機性廃水は、ライン 23 を介して酸生成槽 12 に返送される。

【0018】

【実施例】

【比較例】グルコースを主成分とする表 1 に示するような組成を有する人工廃水に、硫酸イオン ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) を硫黄換算で 9.5 [mg/l] 添加し、図 1 に示す酸生成槽 12 (有効容積を 3 [l] とする。) 及び反応槽 17 (有効容積を 5 [l] とする。) から成る硫酸根含有有機性廃水処理装置に 7 [l/日] の速度で供給するとともに、処理水の一部を酸生成槽 12 に返送した。

【0019】

【表1】

組 成	1〔1〕当たり重量
グルコース	9〔g〕
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	300〔mg〕
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	150〔mg〕
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50〔mg〕
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50〔mg〕
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10〔mg〕
$\text{ZnCl}_2$	1〔mg〕
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1〔mg〕
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1〔mg〕
$\text{AlCl}_3$	1〔mg〕
$\text{NiCl}_2$	0.1〔mg〕
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1〔mg〕
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1〔 $\mu\text{g}$ 〕
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	条件による
3N-HCl	1〔ml〕

【0020】そして、前記酸生成槽12内をpH7に調整し、反応槽17の培養温度を38〔℃〕とし、酸生成槽12から反応槽17に有機性廃水を15〔l/日〕で供給した。なお、酸生成槽12には硫化水素をパージするためのガスを供給しなかった。その結果、処理水のCODの除去率が97〔%〕になり、ガス化率（投入したCODの1〔kg〕当たりのメタンガスの発生量N〔l〕）は210になり、前記人工廃水を処理することができた。

【0021】その後、人工廃水に添加される硫酸イオンを硫黄換算で320〔mg/l〕にすると、CODの除去率が40〔%〕になり、ガス化率は22になり、高負荷の硫酸根含有有機性廃水を処理することはできなかった。このときの酸生成槽12内の硫酸根含有有機性廃水中の硫化水素の濃度、及び反応槽17内の有機性廃水中の硫化水素の濃度は、それぞれ、178〔mg/l〕

（ $\text{SO}_4^{2-}$ -S：64〔mg/l〕、 $\text{S}^{2-}$ ：405〔mg/l〕）、223〔mg/l〕（ $\text{SO}_4^{2-}$ -S：7〔mg/l〕、 $\text{S}^{2-}$ ：464〔mg/l〕）であった。このことから、硫酸イオンの硫化水素への還元、すなわち、生成は主に酸生成槽12において行われていることが分かる。

【実施例】グルコースを主成分とする表1に示すような組成を有する人工廃水に、硫酸イオンを硫黄換算で320〔mg/l〕添加し、比較例と同様に、酸生成槽12及び反応槽17から成る硫酸根含有有機性廃水処理装置に7〔l/日〕の速度で供給するとともに、処理水の一部を酸生成槽12に返送した。なお、該酸生成槽12の底部から硫化水素を除去するために窒素ガスを100〔l/日〕で供給した。

【0022】その結果、処理水のCODの除去率が96〔%〕になり、ガス化率は210になり、高負荷の硫酸根含有有機性廃水を処理することができた。このときの酸生成槽12内の硫酸根含有有機性廃水中の硫化水素の濃度、及び反応槽17内の有機性廃水中の硫化水素の濃度は、それぞれ、94〔mg/l〕（ $\text{S}^{2-}$ ：220〔mg/l〕）、38〔mg/l〕（ $\text{S}^{2-}$ ：217〔mg/l〕）

1〕）であった。このことから、酸生成槽12において硫酸根含有有機性廃水中の硫化水素の一部又は大部分を除去し、反応槽17に供給される有機性廃水中の硫化水素の濃度を低くすると、硫化水素がグラニュールメタン菌の動作を阻害することがなくなることが分かる。

【0023】なお、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々変形させることが可能であり、それらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0024】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によれば、硫酸根含有有機性廃水の処理方法においては、酸生成槽に硫酸根含有有機性廃水を供給して硫化水素を生成し、該硫化水素を除去して、硫酸根含有有機性廃水を有機性廃水とし、該有機性廃水を反応槽に供給し、該反応槽内において有機性廃水中の有機物をメタン発酵させる。

【0025】この場合、酸生成槽において硫化水素が生成され、該硫化水素が除去された後の有機性廃水がメタン発酵されるので、硫化水素によってメタン菌の動作が阻害されることがなくなる。したがって、高負荷の硫酸根含有有機性廃水を高速で処理することができる。また、反応槽内で硫化水素を除去するための通気が不要になり、大型のセトラーを配設する必要がないので、硫酸根含有有機性廃水処理装置を小型化することができ、コストを低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

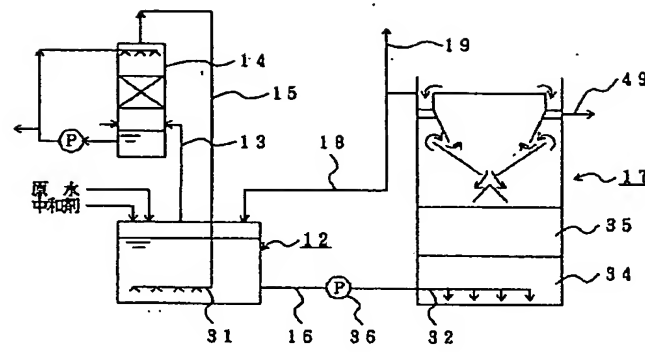
【図1】本発明の第1の実施の形態における硫酸根含有有機性廃水処理装置の概念図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態における硫酸根含有有機性廃水処理装置の概念図である。

【符号の説明】

- 12 酸生成槽
- 14 脱硫塔
- 17 反応槽
- 21 放散塔

【図 1】



【図 2】

